

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

20 JAN 2005



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 003 008.1

Anmeldetag: 20. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH,
65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Neue Materialien für die Elektrolumineszenz
und deren Verwendung

IPC: C 09 K, H 01 L, G 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Feust".

Feust

Beschreibung

5 Neue Materialien für die Elektrolumineszenz und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Materialien und Materialmischungen für die Verwendung in organischen elektronischen Bauteilen, wie Elektrolumineszenzelementen, und deren Verwendung in darauf basierenden 10 Displays.

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer)

15 Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind.

Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu 20 machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der „Small molecule“-Displays abzeichnet, ist der Einsatz von Materialien, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz

25 zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Aus theoretischen Überlegungen ist unter Verwendung solcher Triplett-Emitter eine bis zu vierfache

20 Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung allerdings durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit sind hier insbesondere 30 ein effizienter Energieübertrag auf den Triplett-Emitter (und damit verbunden effiziente Lichtemission), eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung zu nennen.

Um dies zu erreichen, sind außer den Eigenschaften des Triplett-Emitters auch die 35 Eigenschaften des Matrixmaterials von herausragender Bedeutung. Während hierfür lange Zeit vor allem Carbazolverbindungen in Betracht gezogen wurden und erste gute Ergebnisse zeigten, wurden vor kurzem mit neuen Matrixmaterialien, basierend auf Keto- und Iminverbindungen (nicht offen gelegte Anmeldung DE 10317556.3) oder auf Phosphinoxiden, Sulfonen und Sulfoxiden (nicht offen gelegte Anmeldung

DE 10330761.3), hervorragende Ergebnisse erzielt sowohl in Bezug auf die Effizienz, wie auch auf die Lebensdauer der Devices.

In letzter Zeit gibt es zunehmend Bemühungen, sich die oben genannten Vorteile aufdampfbarer Triplett-Emitter auch für Polymeranwendungen zu Nutzen zu machen. So werden so genannte Hybrid-Device-Strukturen erwogen, die die Vorteile der "Small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (= PLEDs) verbinden und durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Andererseits kann der Triplett-Emitter auch kovalent an das Polymer gebunden werden. Beide Methoden haben den Vorteil, dass die Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (z. B. mit Hilfe hochauflösender Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie. Auch hier ist ein geeignetes Matrixmaterial notwendig, das einen effizienten Energietransfer auf den Triplett-Emitter ermöglicht und das in Verbindung mit diesem gute Lebensdauern bei niedrigen Betriebsspannungen aufweist.

In der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10304819.7 sind Blends und Co-Polymeren von Triplett-Emittern mit bestimmten Carbazol-haltigen konjugierten Polymeren beschrieben, die in effizienter Emission und reduzierter Betriebsspannung resultieren. Eine weitere Verbesserung wurde durch die Einführung bestimmter überbrückter Carbazol-Einheiten erreicht, wie sie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10328627.6 beschrieben sind.

Trotz der in den o. g. Publikationen und Anmeldeschriften zitierten Fortschritte gibt es jedoch immer noch erhebliches Verbesserungspotenzial für entsprechende Materialien auf dem Gebiet der aus Lösung verarbeitbaren Triplett-Emitter. U. a. auf folgenden Feldern ist weiterhin ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

- (1) Die Effizienz der Elektrolumineszenzelemente ist deutlich höher als in Devices gemäß Stand der Technik.
- (2) Die Lebensdauer der Elektrolumineszenzelemente ist deutlich höher als in Devices gemäß Stand der Technik.
- (3) Die Löslichkeit der Polymeren und Blends mit den oben beschriebenen überbrückten Carbazol-Einheiten, die den nächst liegenden Stand der Technik darstellen, ist noch nicht immer zufriedenstellend. So ist es beispielsweise nicht möglich, einen hohen Anteil der dort beschriebenen überbrückten Carbazol-

Einheiten einzupolymerisieren, da dies zu unlöslichen Polymeren führt. Für die Anwendung sind jedoch lösliche Polymere nötig.

(4) Die oben beschriebenen Carbazol-Einheiten zeigen zwar in der Anwendung schon recht gute Ergebnisse. Ein weiterer Nachteil dieser Einheiten, außer der eingeschränkten Löslichkeit, ist jedoch der teilweise sehr aufwändige chemische Zugang zu diesen Verbindungen. Hier wäre es wünschenswert, Verbindungen und Monomere zur Verfügung zu haben, deren Device-Eigenschaften vergleichbar oder besser sind, die aber leichter chemisch zugänglich sind.

(5) Die Polymere und Mischungen gemäß Stand der Technik zeigen eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit. So lassen sie sich nur unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff verarbeiten. Hier wären weniger empfindliche Substanzen deutlich von Vorteil.

Es ist also offensichtlich, dass hier weiterhin großer Verbesserungsbedarf besteht.

Überraschend wurde gefunden, dass - bisher unbekannte - Polymere und Mischungen, die bestimmte Struktureinheiten enthalten, in Kombination mit Triplett-Emittern hier deutliche Verbesserungen im Vergleich zu Mischungen oder Polymeren gemäß Stand der Technik ergeben. Die Device-Eigenschaften bleiben dabei vergleichbar gut oder werden besser. Diese Polymere und Mischungen sind durch Standardreaktionen leicht chemisch zugänglich oder teilweise sogar kommerziell erhältlich und führen im Allgemeinen zu gut löslichen Polymeren. Außerdem zeigen sie eine geringere Sauerstoffempfindlichkeit, was ihre Herstellung und Verarbeitung deutlich erleichtert. Sie sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

In WO 03/046108 werden Polymere beschrieben, die 9-Oxo-9-phosphafluoren-Bausteine in Kombination mit Arylen-Bausteinen enthalten. In der nicht offen gelegten Anmeldung EP 03018832.0 werden Oligomere und Polymere beschrieben, die Triarylphosphinoxid enthalten. Diese Polymere werden jedoch als fluoreszierende Verbindungen und nicht in Kombination mit einem Triplett-Emitter verwendet.

In WO 03-099901 gibt es eine zufällige Offenbarung eines an sich erfindungsgemäßen Copolymers aus einem Polymergrundgerüst, das Estergruppen (oder auch Carbonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Phosphinoxidgruppen) enthält, und einpolymerisierten Iridium- und Platin-Komplexen. Die Kombination solcher

Polymergrundgerüste mit Triplettemittern sind demzufolge von der Erfindung ausgenommen.

In US 03/022908 gibt es eine zufällige Offenbarung eines an sich erfindungsgemäßen Blends aus einem Polymer, das kovalent gebundene Triplettemitter enthält, und einem Ladungstransportpolymer, wobei zwei der aufgezeigten Ladungstransportpolymere (auf Basis von Triarylaminen) zusätzlich Keto- bzw. Sulfongruppen tragen. Besondere Vorteile dieser Kombination sind nicht aufgeführt. Diese Blends sind von der Erfindung ausgenommen.

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen (Blends), enthaltend

- (A) mindestens ein Polymer,
- (B) mindestens eine Struktureinheit $L=X$, wobei für die verwendeten Symbole gilt:

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $(R^1)(R^2)C$, $(R^1)P$, $(R^1)As$, $(R^1)Sb$, $(R^1)Bi$, $(R^1)(R^2)(R^3)P$, $(R^1)(R^2)(R^3)As$, $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$, $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$, $(R^1)(R^2)S$, $(R^1)(R^2)Se$, $(R^1)(R^2)Te$, $(R^1)(R^2)S(=O)$, $(R^1)(R^2)Se(=O)$ oder $(R^1)(R^2)Te(=O)$;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder $N-R^4$, mit der Maßgabe, dass X nicht S oder Se ist, wenn L für S, Se oder Te steht;

R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, $N(R^4)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^5 substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ oder $-CONR^6-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R^1, R^2 und/oder R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; dabei dürfen nicht alle Substituenten R^1 bis R^3 an einer Struktureinheit H oder F sein;

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$,

–O–CO–O– ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R⁶ substituiert sein können, oder OH oder N(R⁵)₂;

5 R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R⁴ oder CN, B(R⁶)₂ oder Si(R⁶)₃.

R⁶ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

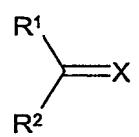
10 und

(C) mindestens einen Triplett-Emitter;

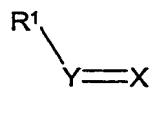
mit der Maßgabe, dass Mischungen aus zwei Polymeren ausgenommen sind, in denen das eine Polymer kovalent gebundene Triplett-Emitter enthält und das andere ein Copolymer ist aus Tetraphenyldiaminobiphenyl-Einheiten und Diphenylsulfonether- bzw. Diphenylketonether-Einheiten.

Das oben und im Folgenden verwendete Symbol „=“ steht für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise von Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen.

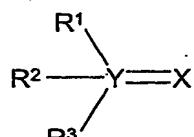
20 Bevorzugte Struktureinheiten L=X, wie sie oben beschrieben sind, sind also ausgewählt aus den Formeln (1) bis (5),



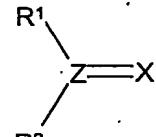
Formel (1)



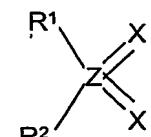
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder N–R⁴, mit der Maßgabe, dass X für Formel (4) und (5) nicht S oder Se sein darf;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, Se oder Te;

R¹ bis R⁶ haben dieselbe Bedeutung, wie oben beschrieben.

30 Die erfindungsgemäßen Mischungen liegen vorzugsweise als amorphe Mischungen vor.

Unter einem Triplett-Emitter im Sinne der Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittiert, also in der Elektrolumineszenz

Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigt, bevorzugt ein metallorganischer Triplett-Emitter. Diese Verbindung kann prinzipiell niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein. Dies sind vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders geeignet sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, werden im Sinne dieser Anmeldung alle emittierenden Verbindungen, die diese Elemente der Gruppe 8 bis 10 enthalten, als Triplett-Emitter bezeichnet.

Bei den erfindungsgemäßen Mischungen gibt es verschiedene Ausführungsformen, bei denen die Einheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) und/oder der Triplett-Emitter entweder eingemischt oder kovalent an das Polymer gebunden sind.

Eine Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND1, enthaltend

(A) 5 – 99,5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY1; POLY1 enthält 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1, wobei MONO1 mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5), enthält,

und außerdem

(B) 0,5 – 95 Gew.%; bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Wiederholeinheit MONO1, die Struktureinheiten L=X, bzw. die Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthält, auch mehr als eine solche Einheit enthalten kann.

In der Ausführungsform BLEND1 ist der Triplett-Emitter (TRIP1) nicht-kovalent zu dem Polymer POLY1 gemischt. Die Wiederholeinheiten MONO1, enthaltend Strukturelemente L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5), sind kovalent an das Polymer gebunden. Dabei kann die Bindung prinzipiell an jeder beliebigen Position stattfinden, d. h. diese Einheiten können über eine oder mehrere Positionen an R¹ bis R³ bzw. gegebenenfalls über R⁴, R⁵ und/oder R⁶ in Formel (1) bis (5)

eingebaut werden. Je nach Verknüpfung sind diese Struktureinheiten dann in die Haupt- oder Seitenkette des Polymers eingebaut.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND2, enthaltend

5 (A) 0,5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers POLY2; POLY2 enthält 0,5 – 100 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden, und außerdem

(B) 1 – 99,5 Gew.% mindestens einer Verbindung VERB1, die mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur größer 70 °C.

15 Auch wenn das aus der Beschreibung für BLEND2 hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Verbindung VERB1, die Struktureinheiten $L=X$, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthält, auch mehr als eine dieser Einheiten enthalten kann.

20 Der Triplett-Emitter TRIP2 kann dabei in die Haupt- und/oder in die Seitenkette des Polymers POLY2 eingebaut werden.

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND3, enthaltend

25 (A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3;

(B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Verbindung VERB1, die mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur größer 70 °C;

30 und außerdem

(C) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND4, enthaltend

35 (A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3;

und außerdem

(B) 1,5 – 99,5 Gew.% einer Verbindung TRIP3; TRIP3 enthält mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. Einheiten der Formel (1) bis (5) kovalent an einen oder mehrere Triplett-Emitter gebunden enthält, wobei mindestens eine Gruppe X frei,

d. h. nicht an ein Metallatom koordiniert, vorliegt; dies schließt nicht aus, dass weitere Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten der Formel (1) bis (5) vorhanden sein können, deren Atom X an ein Metallatom koordiniert ist (beispielsweise Acetylacetonat-Liganden, etc.).

Die Polymere POLY1 bis POLY3 können konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sein.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können und deren Einheiten miteinander in Konjugation stehen. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (ohne weiteres Zutun) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmelde-Text ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, S- oder P-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Einheiten gemäß TRIP2 (Konjugation über das Metallatom), befinden.

Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen werden, oder die in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten. Gekreuzt-konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, in denen zwei konjugierte Abschnitte nicht miteinander in Konjugation treten, jeder einzelne dieser Abschnitte aber mit einer dritten Einheit konjugiert ist. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn zwei konjugierte Abschnitte direkt über eine Ketogruppe, eine Sulfoxidgruppe, eine Sulfongruppe oder eine Phosphinoxidgruppe verknüpft sind, aber beispielsweise auch bei geminaler Verknüpfung zweier konjugierter Abschnitte über eine substituierte oder unsubstituierte Alkengruppe oder bei Verknüpfung zweier konjugierter Abschnitte über beispielsweise eine meta-Phenylengruppe. Hingegen würden Einheiten, wie beispielsweise einfache Alkylenketten, (Thio)Etherbrücken, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 können außer den Einheiten MONO1 (in POLY1) und dem Triplet-Emitter TRIP2 (in POLY2) verschiedene weitere

Strukturelemente enthalten. Diese können beispielsweise Struktureinheiten sein, die das Polymergrundgerüst bilden können, oder Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften beeinflussen.

5 Solche Einheiten sind beispielsweise in WO 03/020790 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337346.2 ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10 Eine geeignete Verbindungsklasse für gekreuzt-konjugierte Polymere POLY1 sind aromatische Polyketone und aromatische Polysulfone, die jeweils zur besseren Löslichkeit noch substituiert sein können. Einen Überblick über diese Verbindungsklassen geben P. A. Stenland in „Comprehensive Polymer Science“, Ed. G. Allen, Volume 5, Kapitel 29, 483-497 und F. Parodi, *ibid.*, Kapitel 33, 561-591. Ebenso kommen aromatische Polyphosphinoxide in Frage.

15 20 Wenn es sich bei den Polymeren POLY1, POLY2 oder POLY3 um nicht-konjugierte Polymere handelt, kommen hierfür prinzipiell beliebige Verbindungsklassen in Frage, sofern die Polymere eine ausreichende Löslichkeit in einem Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch aufweisen, in dem auch die anderen Blendbestandteile löslich sind, so dass alle Komponenten gemeinsam aus Lösung verarbeitet werden können.

Beispiele für nicht-konjugierte Polymere POLY1, die Einheiten $L=X$, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) kovalent gebunden enthalten, sind

25 Polycarbonsäurederivate im weitesten Sinne, wie zum Beispiel Hauptketten-Polyester, Seitenketten-Polyester, Poly(glycolsäuren), Poly(milchsäuren), Poly(ϵ -caprolacone), Polyarylate, Poly(hydroxybenzoësäuren), Poly(alkylenterephthalate), Polycarbonsäureanhydride, Polyamide, Poly(ϵ -caprolactame), Polypeptide, Polyaramide, Polybenzamide, Polyimide, Poly(amid-imide), Poly(esterimide), Poly(etherimide), etc., aber auch Polymere, wie beispielsweise Polycarbonate, Poly(ester-co-carbonate), Poly(isocyanurate), Polyurethane oder

30 35 Polyesterpolyurethane. Bevorzugt sind hier Polymere, die direkt an die Carbonylgruppe mindestens eine aromatische Gruppe gebunden haben. Als Beispiele für Hauptketten-Polyester wären hier z. B. Poly(terephthalate) zu nennen. Als Beispiele für Seitenketten-Polyester wären z. B. Poly(acrylate), besonders Poly(phenylacrylate), Poly(cyanoacrylate), Poly(vinylester) oder Poly(vinylacetate) zu nennen. Weitere nicht-konjugierte Polymere, die Einheiten $L=X$ kovalent gebunden enthalten, sind beispielsweise Seitenketten-Polyphosphinoxide, Polyetherketone (PEK), Polyethersulfone, Polysulfonamide, Polysulfonimide, etc. Weiterhin kommen beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Poly(vinylketone) in Frage,

bevorzugt aromatische Polyvinylketone, oder auch substituierte oder unsubstituierte Poly(vinylbenzophenone) oder andere Polystyrol-analoge Ketone, wie Poly(4-benzoyl- α -methylstyrol). Auch Polycarbazene, wie Poly-Nitrile oder Poly-Isonitrile, kommen in Frage.

Als Beispiele für nicht-konjugierte Polymere POLY3, die weder Einheiten L=X noch Triplet-Emitter kovalent gebunden enthalten, kommen beispielsweise Polymere in Frage, die sich im weitesten Sinne von Polyethylen bzw. Polystyrol ableiten, aber auch elektronisch aktive, nicht-konjugierte Polymere, wie beispielsweise PVK (Polyvinylcarbazol) oder Derivate davon.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 sind entweder Homopolymere, d. h. sie enthalten dann nur eine einzelne Monomerstruktur, oder es sind Copolymere. Die Copolymere können statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Ebenso können die Polymere sowohl linear als auch verzweigt oder dendritisch aufgebaut sein. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften, wie z. B. Löslichkeit, Festphasenmorphologie etc., eingestellt werden.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 werden durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt. Insbesondere für die Synthese konjugierter oder gekreuzt-konjugierter Polymere haben sich hier einige Typen bewährt, die zu C-C-Verknüpfungen (SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung, STILLE-Kupplung) oder zu C-N-Verknüpfungen (HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung) führen. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0.

Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise Polykondensationen, die z. B. zu Ester- oder Amidverknüpfungen führen, oder kationische, anionische oder radikalische Polymerisationen, die beispielsweise über die Reaktion von Alkenen ablaufen und zu Polyethylen-Derivaten im weitesten Sinne führen, die die Chromophore in den Seitenketten gebunden enthalten.

Für bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) gilt Folgendes:

X steht für O, S oder N-R⁴;

Y steht für P oder As;

5 Z steht für S oder Se;

R¹ bis R⁶ sind wie oben definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens einer der Substituenten R¹ bis R³ eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen darstellt, die mit einem oder mehreren Substituenten R⁴ substituiert oder unsubstituiert sein kann.

10

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) bis (5) gilt Folgendes:

X steht für O oder N-R⁴;

Y steht für P;

Z steht für S;

15

R¹ bis R⁶ sind wie oben definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens zwei der Substituenten R¹ bis R³ eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen darstellen, die mit einem oder mehreren Substituenten R⁴ substituiert oder unsubstituiert sein können.

20

Beispiele für besonders bevorzugte Wiederholeinheiten MONO1 bzw. Verbindungen VERB1, die Struktureinheiten gemäß den Formeln (1) bis (5) enthalten, sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (6) bis (148), wobei die gestrichelten Einfachbindungen eine mögliche Verknüpfung im Polymer (MONO1) oder Verknüpfungen zur Molekülverlängerung (VERB1)

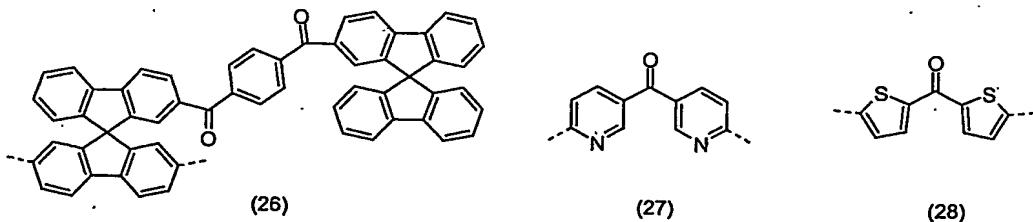
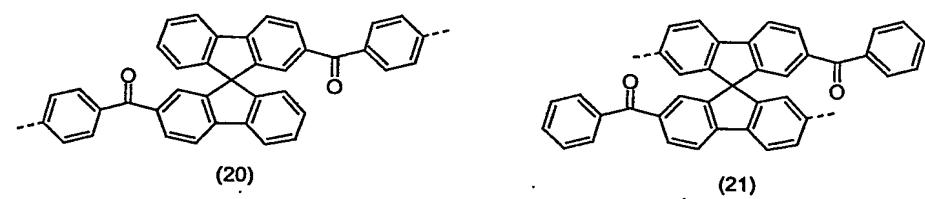
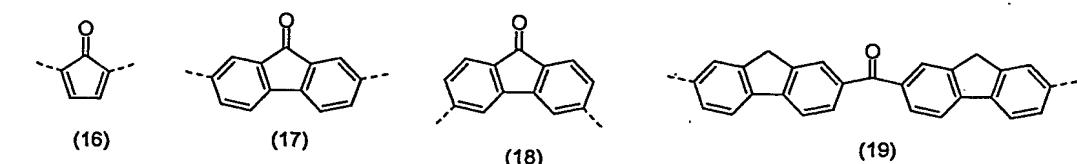
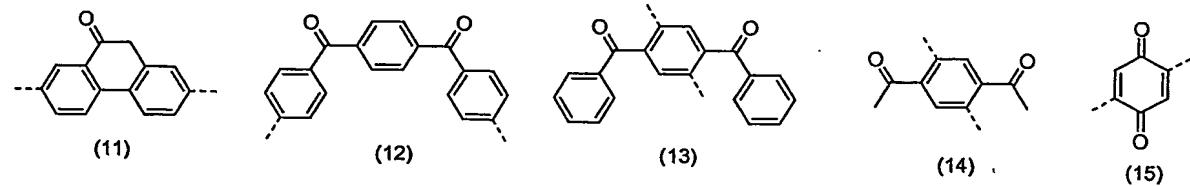
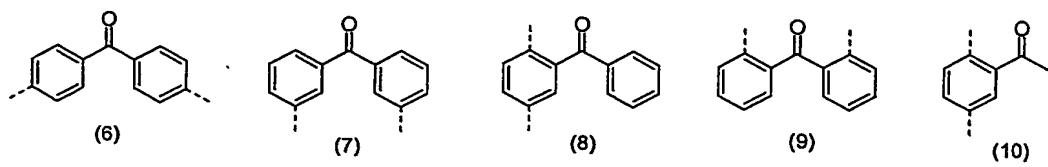
25

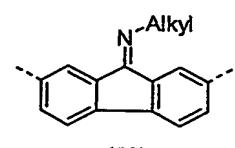
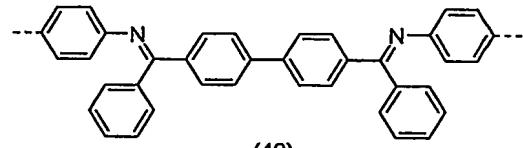
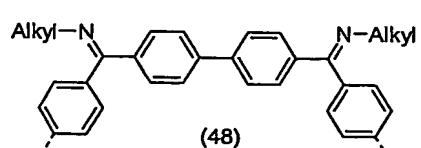
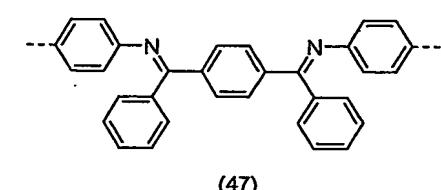
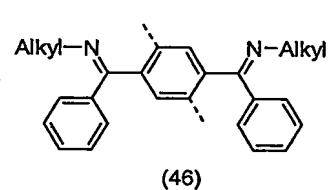
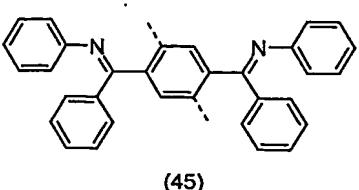
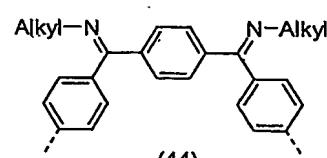
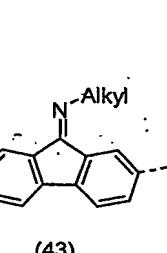
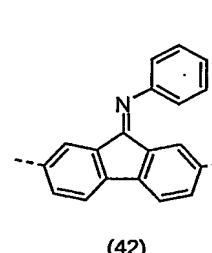
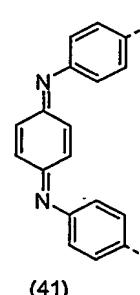
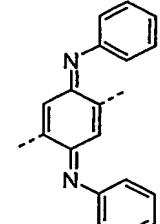
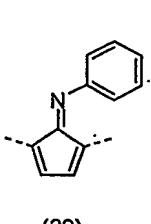
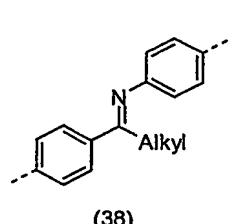
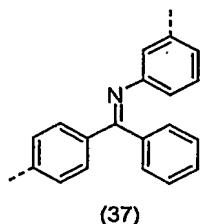
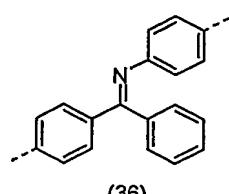
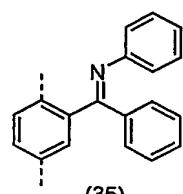
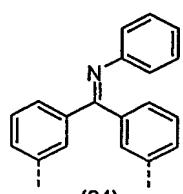
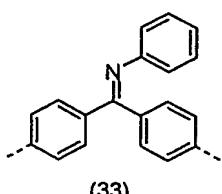
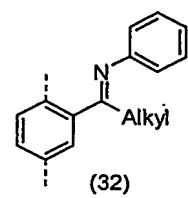
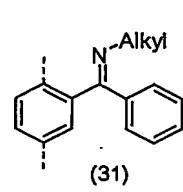
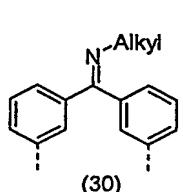
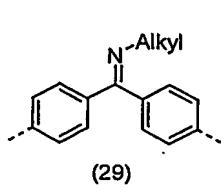
bedeuten; Ph steht für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe und Alkyl für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette, die substituiert oder unsubstituiert sein kann und in der ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können. Diese Strukturelemente gemäß den Formeln (6) bis (148) sind auch bevorzugt Bestandteil der Verbindungen TRIP3, die eine Kombination aus Triplett-

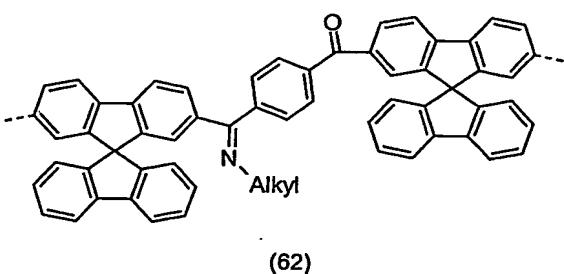
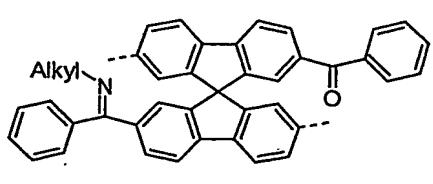
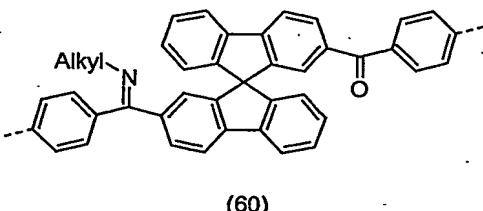
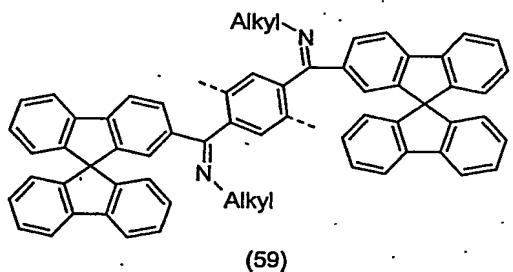
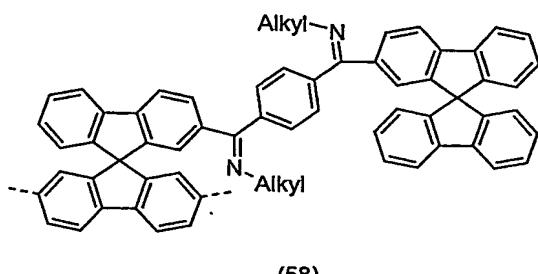
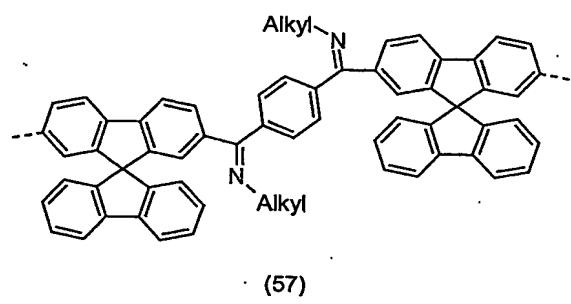
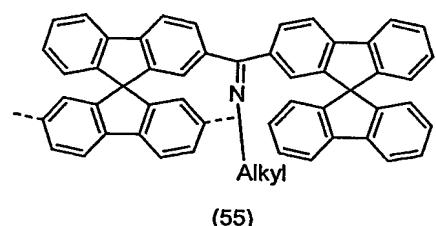
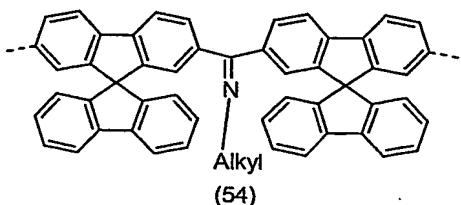
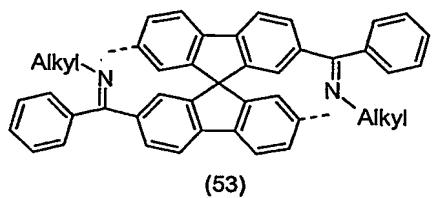
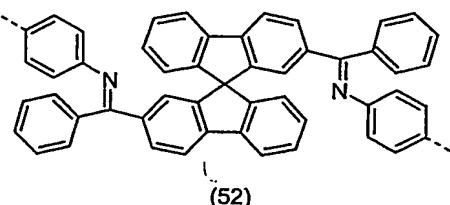
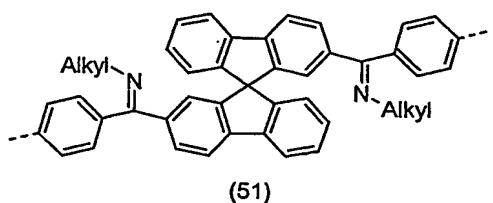
30

Emitter und Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) darstellen. Potentielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit in der Regel nicht abgebildet:

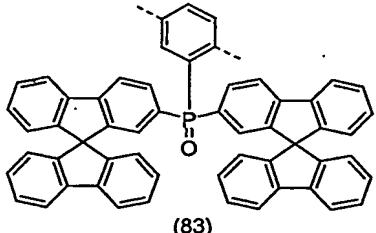
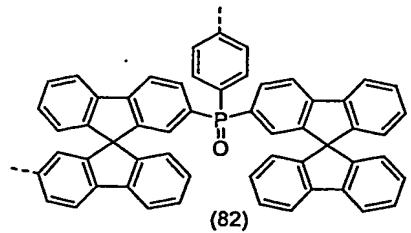
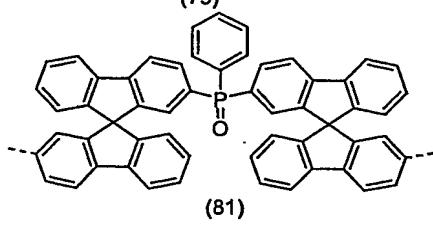
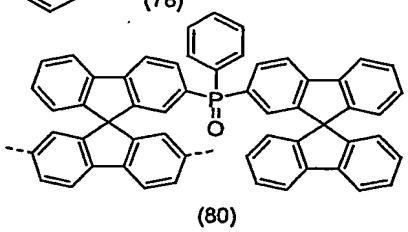
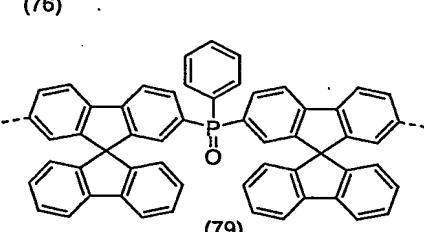
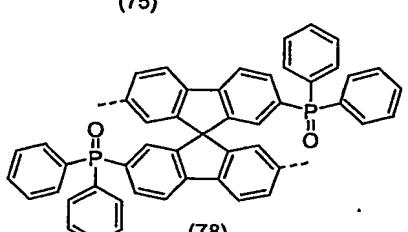
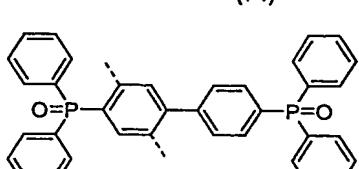
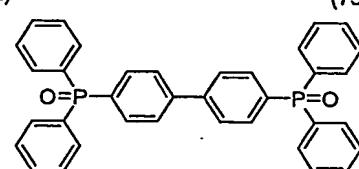
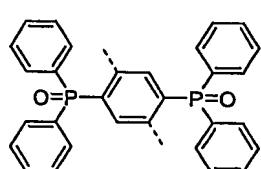
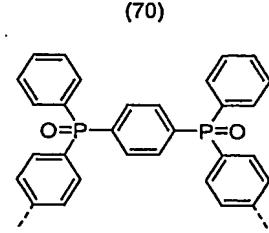
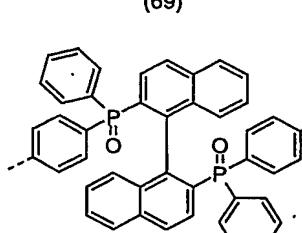
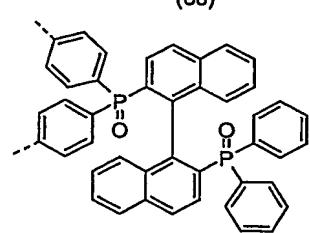
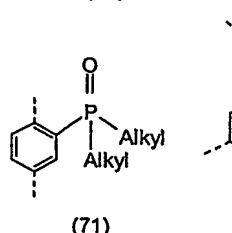
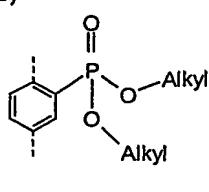
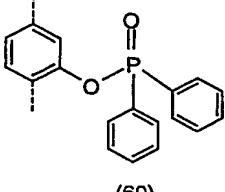
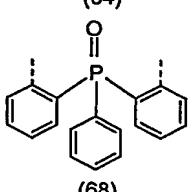
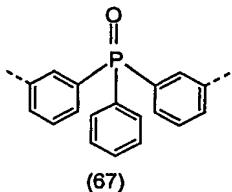
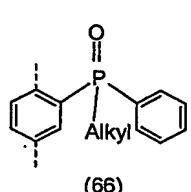
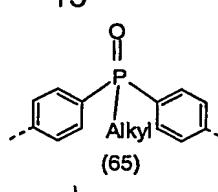
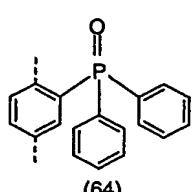
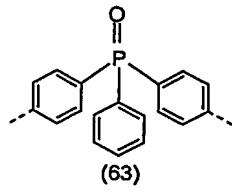
12

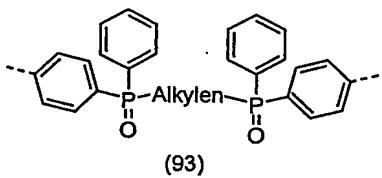
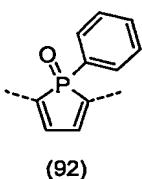
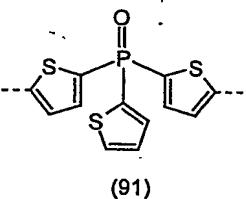
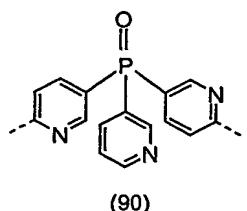
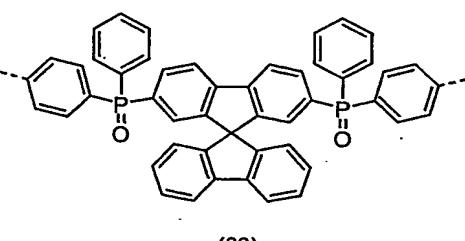
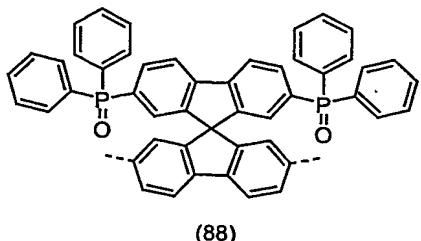
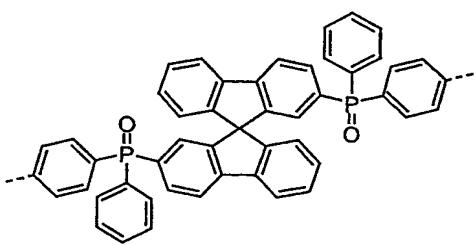
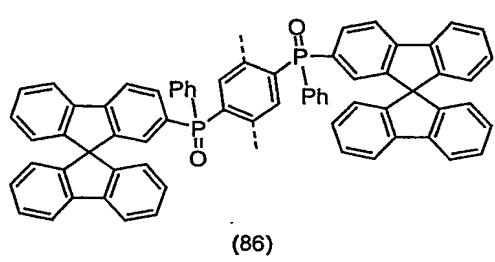
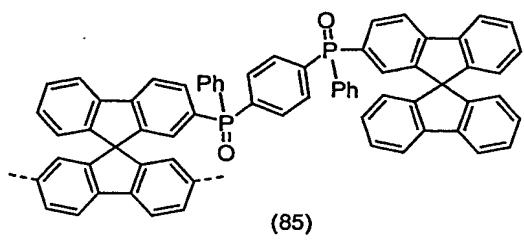
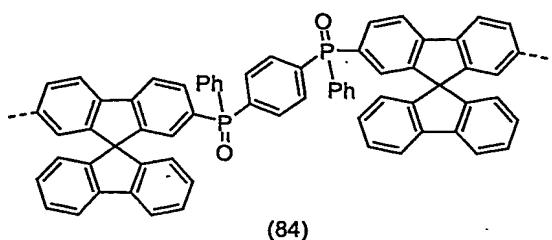


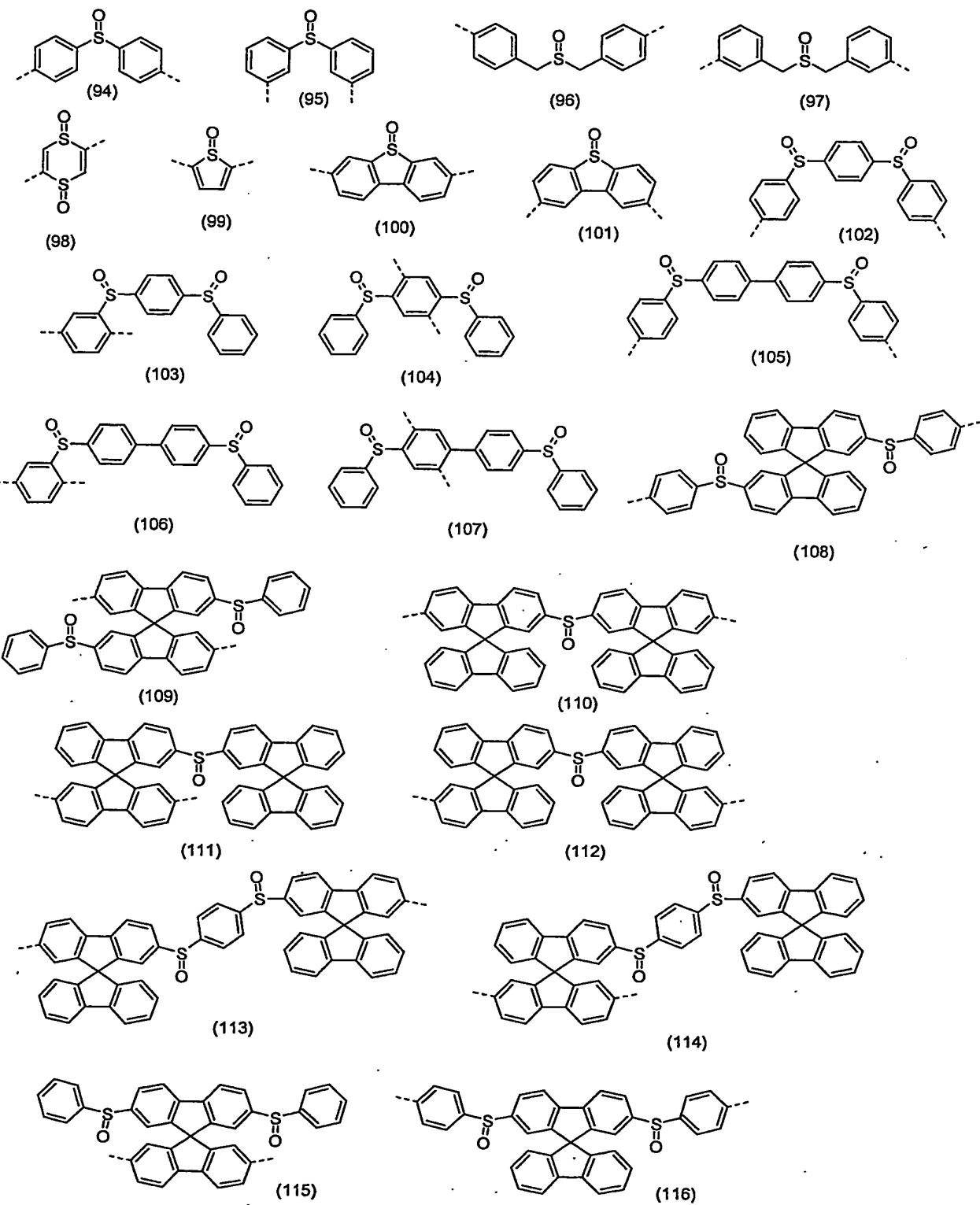


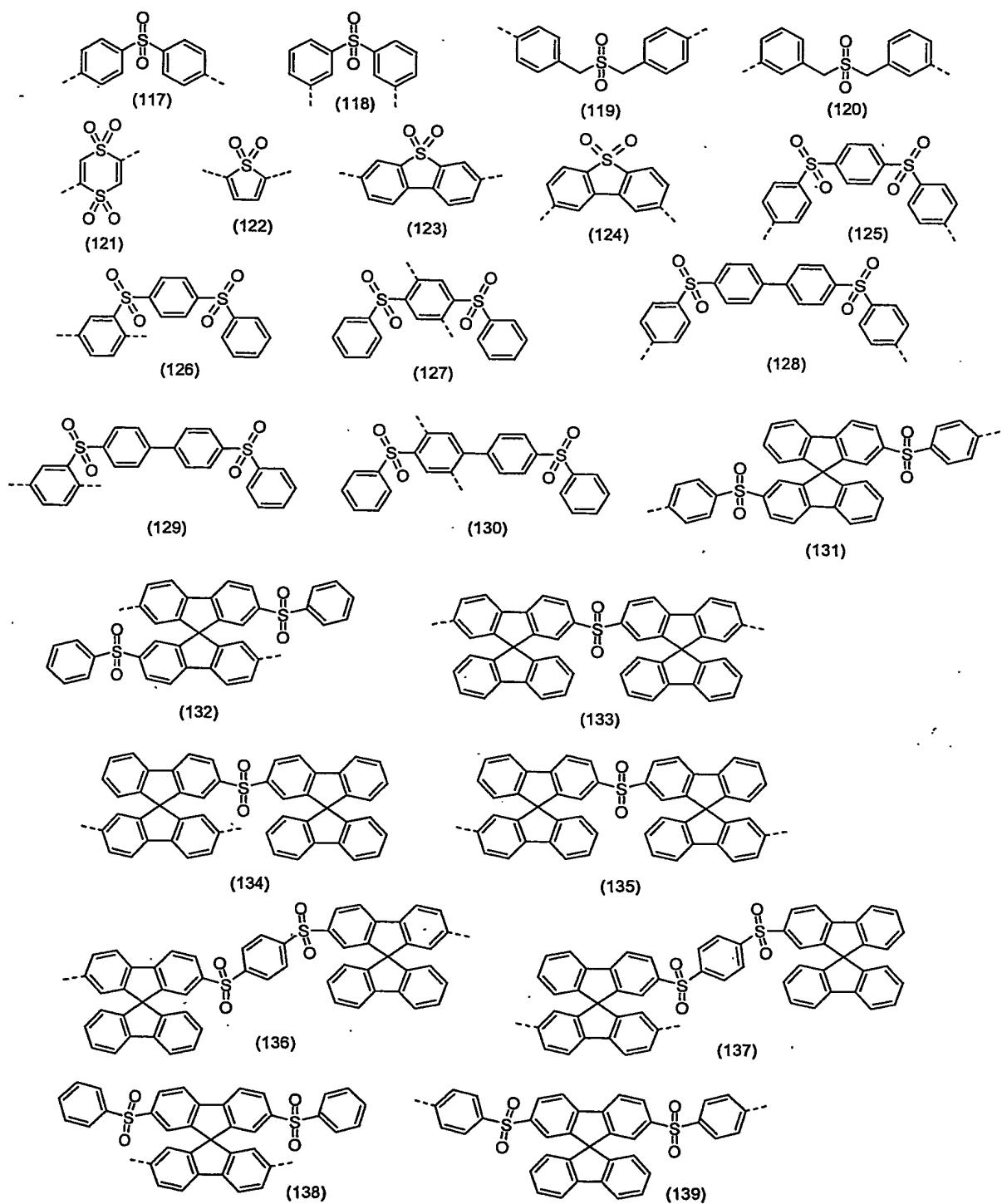


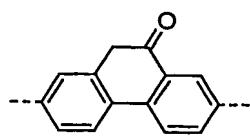
15



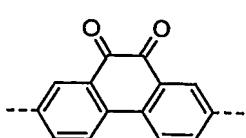




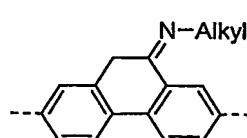




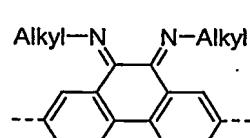
Formel (140)



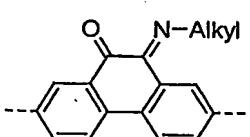
Formel (141)



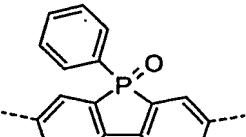
Formel (142)



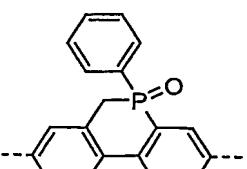
Formel (143)



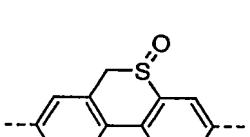
Formel (144)



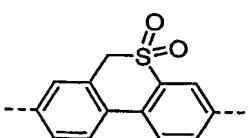
Formel (145)



Formel (146)



Formel (147)



Formel (148)

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß den Formeln (6) bis (148) auch 5 unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R^4 vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedliche Positionen gebunden sein können.

Die Wiederholeinheiten MONO1 sind kovalenter Bestandteil von POLY1. Es hat sich 10 gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 100 mol% dieser Wiederholeinheiten (bezogen auf alle Wiederholeinheiten im Polymer) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für POLY1 ein Anteil von 5 – 100 mol% Wiederholeinheiten MONO1. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 80 mol% Wiederholeinheiten MONO1, 15 ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 mol% Wiederholeinheiten MONO1.

Verbindungen VERB1 sind Mischungs-Bestandteil von BLEND2 und BLEND3. Es 20 hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 99 Gew.% dieser Verbindungen in der Mischung hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für BLEND2 und BLEND3 also ein Anteil von 5 – 99 Gew.% Verbindungen VERB1. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 80 Gew.% VERB1, ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 Gew.% VERB1.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND5, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 in BLEND1 entsteht, so dass hier Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) sowohl kovalent an das Polymer gebunden als auch eingemischt vorliegen. Hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß dieser Formeln gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an das Polymer gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 80 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND6, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 in BLEND4 entsteht, so dass hier Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) sowohl kovalent an den Triplett-Emitter gebunden wie auch eingemischt vorliegen. Auch hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% dieser Struktureinheiten gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an den Triplett-Emitter gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 80 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5).

Die in BLEND1 und BLEND3 eingemischten Triplett-Emitter TRIP1, bzw. die in POLY2 (= BLEND2) einpolymerisierten Triplett-Emitter TRIP2, bzw. die in BLEND4 eingemischten Triplett-Emitter TRIP3 können aus beliebigen organischen, metallorganischen bzw. anorganischen Substanzklassen ausgewählt werden, die bei Raumtemperatur aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können, also Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen: Dies sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.

Die Triplett-Emitter TRIP1 bzw. TRIP3 können niedermolekulare, oligomere, dendritische oder polymere Verbindungen sein. Da diese als Mischungsbestandteil (BLEND1, BLEND3 bzw. BLEND4) verarbeitet werden, muss eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, THF,

5 Methylanisol, Methylnaphthalin oder Mischungen dieser Lösemittel) gegeben sein, damit die Verarbeitung aus Lösung möglich ist. Als niedermolekulare Struktureinheiten kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9

10 beschrieben sind. Insbesondere die in WO 02/068435 beschriebenen halogenierten Komplexe eignen sich auch als Ausgangsverbindung für TRIP3, da die Halogenfunktionalität eine leichte Derivatisierung der Komplexe mit

15 Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) erlaubt. Als Dendrimer-Strukturen kommen für TRIP1 bzw. TRIP3 Komplexe in Frage, wie beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben sind. Die entsprechenden Beschreibungen werden via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

20 Der Triplett-Emitter TRIP2 wird kovalent in die Polymerkette von POLY2 (BLEND2) eingebaut. Um den Einbau von TRIP2 in POLY2 zu ermöglichen, müssen an TRIP2 funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden können, werden beschrieben in WO 02/068435 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10350606.3. Die entsprechenden Beschreibungen werden 25 via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

25 Die erfindungsgemäße Mischung BLEND1 wird erhalten, indem dem Polymer POLY1 ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.

30 Die erfindungsgemäße Mischung BLEND2 wird erhalten, indem dem Polymer POLY2 Verbindung VERB1, enthaltend Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), zugemischt wird.

35 Die erfindungsgemäße Mischung BLEND3 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Verbindung VERB1, enthaltend Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), sowie ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.

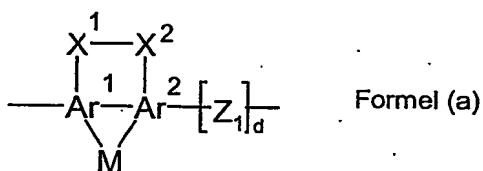
Die erfindungsgemäße Mischung BLEND4 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Einheiten TRIP3 zugemischt werden.

Es kann außerdem bevorzugt sein, in BLEND1 bis BLEND4 noch beliebige weitere konjugierte, teilkonjugierte, gekreuzt-konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder beliebige weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen. Die Zugabe weiterer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen: So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht im entsprechenden Blend reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere POLY4, enthaltend

- (A) 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1 mit mindestens einer Struktureinheit $L=X$, wobei für Symbole L, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 dieselbe Bedeutung besitzen, wie oben beschrieben; und
- (B) 0,5 – 95 mol%, bevorzugt 1 – 50 mol%, besonders bevorzugt 2 – 25 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter TRIP2;

mit der Maßgabe, dass Polymere, die einerseits kovalent gebundene Triplett-Emitter und andererseits Einheiten gemäß Formel (a) enthalten, von der Erfindung ausgenommen sind:



worin Ar^1 und Ar^2 jeweils unabhängig eine tetravalente aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tetravalente heterocyclische Gruppe bedeuten; eine der Einheiten X^1 und X^2 bedeutet $C(=O)$ oder $C(R^1)(R^2)$ und die andere bedeutet O , S , $C(=O)$, $S(=O)$, SO_2 , $Si(R^3)(R^4)$, $N(R^5)$, $B(R^6)$, $P(R^7)$ oder $P(=O)(R^8)$; wobei in der Formel (a) die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine

Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten,

5 M bedeutet eine Gruppe, die durch Formel (b), Formel (c) oder Formel (d) dargestellt wird.

-Y¹-Y²- Formel (b)

worin Y¹ und Y² jeweils unabhängig O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R⁹)(R¹⁰),
10 Si(R¹¹)(R¹²), N(R¹³), B(R¹⁴), P(R¹⁵) oder P(=O)(R¹⁶) bedeuten,

wobei in der Formel (b) die Reste R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten,

20 wobei Y¹ und Y² nicht identisch sind, wenn Y¹ nicht C(R⁹)(R¹⁰) oder Si(R¹¹)(R¹²) ist.]

-Y³=Y⁴- Formel (c)

worin Y³ und Y⁴ jeweils unabhängig N, B, P, C(R¹⁷) oder Si(R¹⁸) bedeuten; in der Formel (c) die Reste R¹⁷ und R¹⁸ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten;

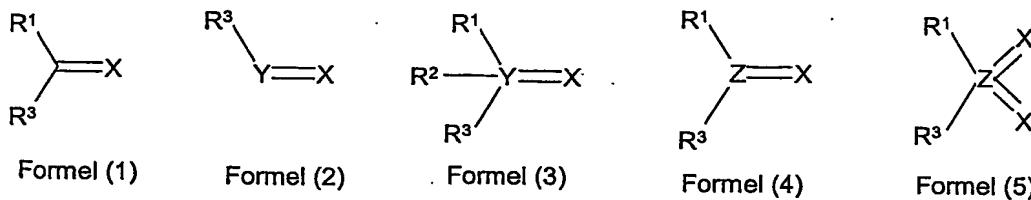
-Y⁵- Formel (d)

worin Y^5 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R¹⁹)(R²⁰), Si(R²¹)(R²²), N(R²³), B(R²⁴), P(R²⁵) oder P(=O)(R²⁶) bedeutet;

wobei in der Formel (d) die Reste R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ und R²⁶ jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten;

Z₁ bedeutet $-CR^{36}=CR^{37}-$ oder $-C=C-$; R³⁶ und R³⁷ bedeuten jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe oder eine Cyanogruppe; d bedeutet 0 oder 1.

Bevorzugte Struktureinheiten L=X sind Einheiten gemäß Formel (1) bis (5),



wobei die Symbole X, Y, Z und R¹ – R⁶ dieselbe Bedeutung besitzen, wie oben beschrieben.

Dabei erfolgt der Einbau der Wiederholeinheiten MONO1, wie für das Polymer POLY1 beschrieben, in die Haupt- und/oder Seitenkette von POLY4. Ebenso erfolgt der Einbau des Triplett-Emitters TRIP2, wie für POLY2 beschrieben, in die Haupt- und/oder Seitenkette von POLY4.

Das Polymer POLY4 kann konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sein.

POLY4 kann weitere Strukturelemente enthalten, wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Ebenso kann es statistisch, alternierend oder blockartig aufgebaut, kann linear, verzweigt oder dendritisch sein. Die Synthese von POLY4 erfolgt wie für

POLY1 bis POLY3 beschrieben. Besonders bevorzugte Wiederholeinheiten MONO1 sind auch hier Strukturen gemäß Formel (6) bis (148).

Des Weiteren kann bevorzugt sein, in POLY4 noch beliebige weitere konjugierte, 5 teilkonjugierte, gekreuzt-konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder beliebige weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen, so dass auch hier eine Mischung entsteht. Hier kann es bevorzugt sein, zusätzliche Verbindungen VERB1 einzumischen, so dass der Gesamtanteil an Strukturen L=X, bzw. Strukturen gemäß Formel (1) bis (5) erhöht wird. Ebenso kann das zusätzliche 10 Einmischen weiterer Triplett-Emitter TRIP1 bevorzugt sein. Aber auch die Zugabe anderer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen. So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- 15 bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht des so entstandenen Blends reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so aus POLY4 erhaltenen Mischungen sind ebenfalls 20 Gegenstand der Erfindung.

Die Darstellung von BLEND1 bis BLEND6 (und gegebenenfalls Blends aus POLY4 und weiteren Komponenten) erfolgt folgendermaßen: Die Einzelbestandteile des Blends werden in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammengegeben und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise 25 Toluol, Anisol, Xyrole, Methylanisol, Methylnaphthalin, Chlorbenzol, cyclische Ether (z. B. Dioxan, THF, Methyldioxan), Amide (z. B. NMP, DMF) oder Mischungen dieser Lösemittel. Alternativ können die Bestandteile des Blends auch einzeln gelöst werden. Die Lösung des Blends erhält man in diesem Fall durch Zusammenfügen 30 der Einzellsungen im geeigneten Mischungsverhältnis. Dabei findet der Lösevorgang bevorzugt in einer inerten Atmosphäre und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur statt. Der Blend wird üblicherweise nicht als Feststoff (durch nochmaliges Ausfällen) isoliert, sondern direkt aus Lösung weiter verarbeitet; jedoch sind auch Blends, die noch einmal ausgefällt wurden, Gegenstand der Erfindung. Ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Komponenten ist beispielsweise eine 35 Mischung, die insgesamt 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 5 – 99 mol%, besonders bevorzugt 10 – 80 mol%, insbesondere 10 – 50 mol% Einheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) (MONO1 in POLY1 bzw. VERB1) enthält und 0,5 – 95 mol%, bevorzugt 0,5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2

– 25 mol% TRIP1, TRIP2 und TRIP3 enthält, wobei sich die Angaben auf die gesamt vorhandenen Einheiten (Blendbestandteile bzw. Wiederholeinheiten im Polymer) beziehen. Dies ist unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden sind oder eingemischt sind.

Die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND6 und Polymere POLY4 weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

- Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist im Allgemeinen besser als die Löslichkeit der Polymere und Mischungen gemäß Stand der Technik. Die bessere Löslichkeit bietet einen Vorteil beispielsweise gegenüber überbrückten Carbazol-Einheiten, die als nächst liegender Stand der Technik angeführt werden, da dort häufig der maximale Carbazolanteil durch die schlechte Löslichkeit festgelegt wird, jedoch in manchen Fällen ein höherer Carbazolanteil für die weitere Verbesserung der Device-Eigenschaften wünschenswert wäre.
- Die chemische Zugänglichkeit der Einheiten gemäß Formel (1) bis (5), sowohl als Blendbestandteil wie auch als Monomer, ist unproblematisch. Teilweise sind diese Blendbestandteile und Monomere auch kommerziell erhältlich. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber beispielsweise den überbrückten Carbazol-Einheiten (DE 10328627.6), deren Synthese und Aufreinigung deutlich aufwändiger ist.
- Die erfindungsgemäßen Mischungen und Polymere zeigen eine höhere Sauerstoffstabilität als Mischungen und Polymere gemäß Stand der Technik. Dadurch vereinfacht sich die Herstellung dieser Verbindungen und Mischungen und auch deren Verarbeitung, was einen erheblichen praktischen Vorteil darstellt.
- Die Effizienz der Lichtemission des Triplet-Emitters ist in erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. Polymeren POLY4 vergleichbar oder besser im Vergleich zu Polymeren und Mischungen gemäß Stand der Technik.

Die Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. die Polymere POLY4 können in PLEDs verwendet werden, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterialien (emittierende Materialien). Für den Bau von PLEDs wird in der Regel ein allgemeines Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise in DE 10249723.0 ausführlich beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung BLEND1 bis BLEND6 bzw. eines erfindungsgemäßen Polymers POLY4 in einer PLED als Elektrolumineszenzmaterial.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten eine oder mehrere erfindungsgemäße Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. erfindungsgemäße Polymere POLY4 enthält.

10 Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. erfindungsgemäßer Polymere POLY4 in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erforderliches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Auch diese sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

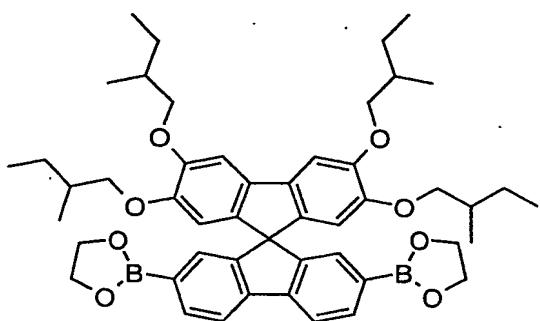
15

20 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

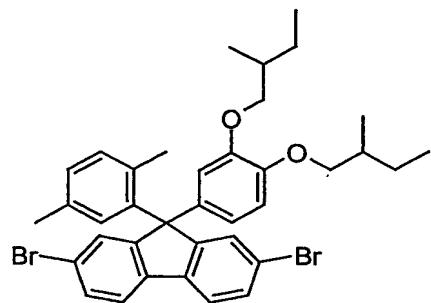
Beispiele

Beispiel 1: Synthese der Co-Monomere für die Polymere

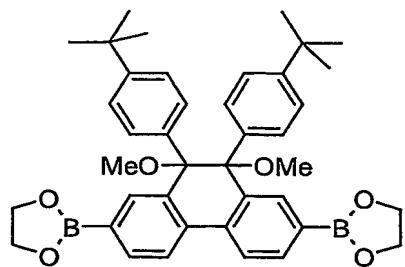
25 Die Synthese der Co-Monomere, die für konjugierte Polymere verwendet wurden, ist in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur, sowie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337346.2 ausführlich beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Monomere M1 bis M5 und M8 seien hier der Übersichtlichkeit halber nochmals abgebildet:



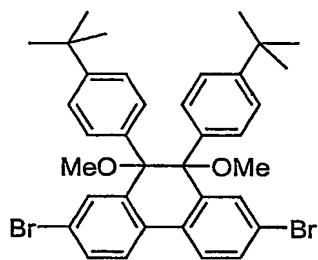
M1



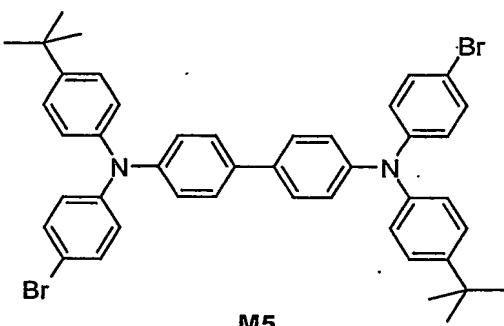
M2



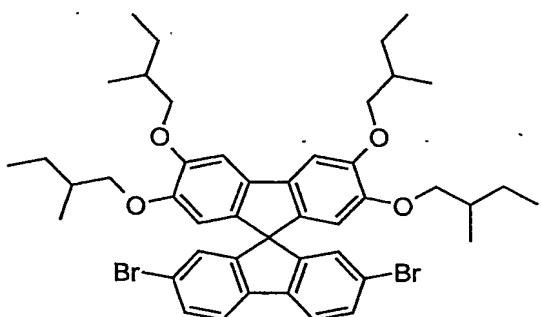
M3



M4



M5



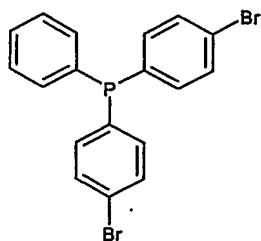
M8

Beispiel 2: 4,4'-Dibrombenzophenon (Monomer M6 gemäß Formel (1))

4,4'-Dibrombenzophenon wurde von Fluka in einer Reinheit von 98 % erhalten und durch weitere Umkristallisation aus Ethanol bis zu einer Reinheit von 99,7 % (gemäß HPLC) aufgereinigt.

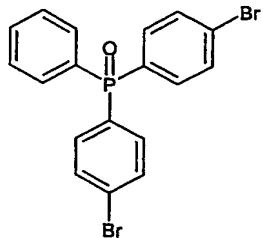
Beispiel 3: Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphinoxid (Monomer M7 gemäß Formel (3))

a) Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphoran



In einem trockenen 1000 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, Rührkern, Argon-Überlagerung und 2 Tropftrichtern wurden 33,9 g (144 mmol) Dibrombenzol in 300 mL trockenem THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Innerhalb 30 min. wurden 5 90 mL (144 mmol) *n*-Butyllithium (1,6M in Hexan) zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei dieser Temperatur 12,9 g (9,75 mL, 72 mmol) Dichlorphenylphosphan in 60 mL trockenem THF zugetropft. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur kommen. Es wurden 20 mL Methanol zugegeben, und der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Dichlormethan 10 aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung für die folgende Umsetzung eingesetzt.

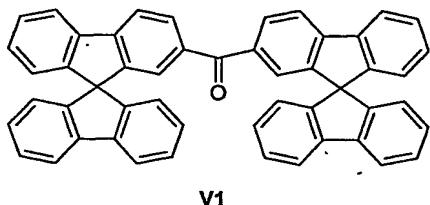
b) Synthese von Bis(4-bromophenyl)-phenylphosphinoxid



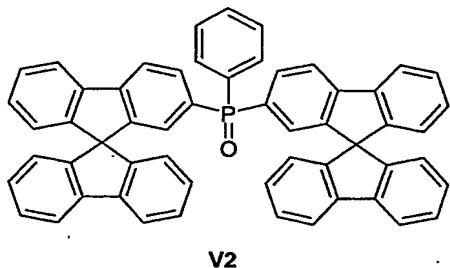
15 In einem 500 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 10,05 g (24 mmol) Bis(4-bromophenyl)-phenylphosphan in 200 mL Ethylacetat gelöst und auf 5°C Innentemperatur abgekühlt. Dazu wurde innerhalb 30 min. eine Lösung von 2,25 mL (26,4 mmol) H_2O_2 (35 %ig) in 17,5 mL Wasser getropft und weitere 12 h bei Raumtemperatur 20 gerührt. Anschließend wurden 25 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte zunächst durch Säulenchromatographie auf Silica 25 mit einem Lösemittelgemisch von anfangs Hexan:Ethylacetat 2:1 zu Hexan:Ethylacetat 1:1. Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Heptan/Toluol. Es wurden 6,5 g Produkt in einer Reinheit von 99,7 % (gemäß HPLC) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): [ppm] 7,46 – 7,66 (m). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] 28,40.

Beispiel 4: Blendbestandteile V1 (VERB1 gemäß Formel (1))

Als Blendbestandteil **V1** wurde beispielhaft das folgende Keton verwendet, dessen Synthese bereits in DE 10317556.3 beschrieben ist:

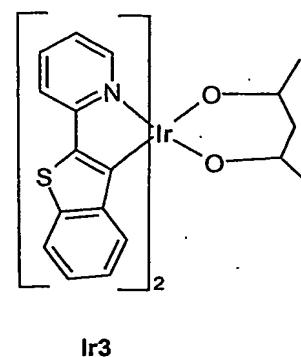
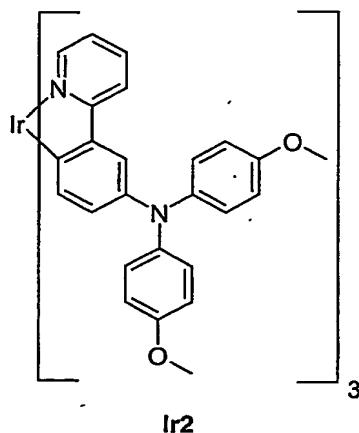
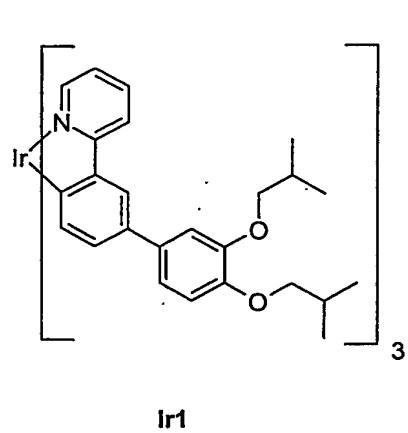


Als Blendbestandteil **V2** wurde beispielhaft das folgende Phosphinoxid verwendet, dessen Synthese in DE 10330761.3 beschrieben ist:



Beispiel 5: Struktureinheiten TRIP1 zur Verwendung in Blends

Bei den hier beispielhaft verwendeten Verbindungen **TRIP1** handelt es sich um Derivate von tris-(Phenylpyridyl)-Iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist bereits beschrieben in der Anmeldeschrift WO 02/081488 und in der nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 10238903.9. Zur Übersicht sind die beispielhaft hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals abgebildet:



Beispiel 6: Synthese konjugierter Polymere POLY3

Die Synthese konjugierter Polymere POLY3, die keine Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) und keine Verbindungen TRIP2 enthalten, ist bereits beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/077060, DE 10143353.0, DE 10249723.0 und DE

5 10304819.7 beschrieben. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Beispiel 7: Synthese von Polymer P1

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1,6013 g (2 mmol) Monomer **M1**, 0,8118 g (1,2 mmol) Monomer **M2**, 0,3035 g (0,4 mmol) Monomer **M5**, 0,1744 g (0,4 mmol) Monomer **M7** und 2,03 g (2,2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL

H₂O. Als Katalysator wurden verwendet: 0,45 mg Pd(OAc)₂ und 3,65 mg P(o-tolyl)₃. Nach Aufarbeitung wurden 1,57 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M_n

15 58000 und M_w 185000 aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard).

Beispiel 8: Synthese von Polymer P2:

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1,2889 g (2 mmol) Monomer **M3**, 0,7951 g (1,2 mmol) Monomer **M4**, 0,3035 g (0,4 mmol) Monomer **M5**, 0,1360 g (0,4 mmol) Monomer **M6** und 2,03 g (2,2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL

H₂O. Als Katalysator wurden verwendet: 0,45 mg Pd(OAc)₂ und 3,65 mg P(o-tolyl)₃. Nach Aufarbeitung wurden 1,72 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M_n

25 87000 und M_w 219000 aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard).

Beispiel 10: Herstellung der Blends

Die Herstellung der Mischungen erfolgte durch Lösen der Blendbestandteile im gewünschten Verhältnis und in der gewünschten Konzentration in einem geeigneten Lösemittel. Als Lösemittel wurde hier Toluol verwendet. Dabei wurde der Lösevorgang in einer inerten Atmosphäre bei 60 °C durchgeführt. Die Lösung wurde ohne Isolierung der Mischung (nochmaliges Ausfällen der Feststoffanteile) direkt verarbeitet.

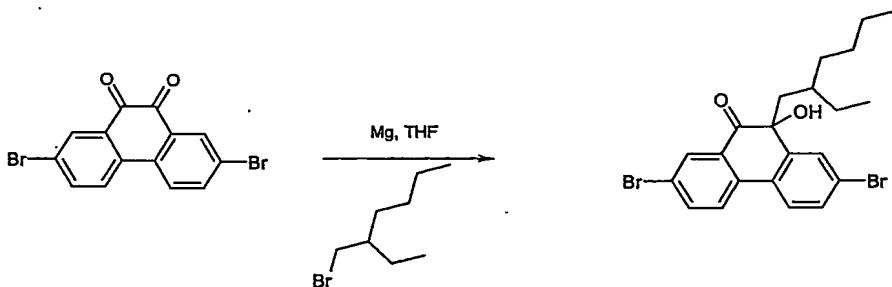
Beispiel 11: Herstellung der polymeren Leuchtdioden (PLEDs)

Wie PLEDs dargestellt werden können, ist in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben. Dabei hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymere und Blends homogenere Filme bilden als die

Polymere und Blends gemäß Stand der Technik. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass dies durch die bessere Löslichkeit dieser Verbindungen begründet sein könnte.

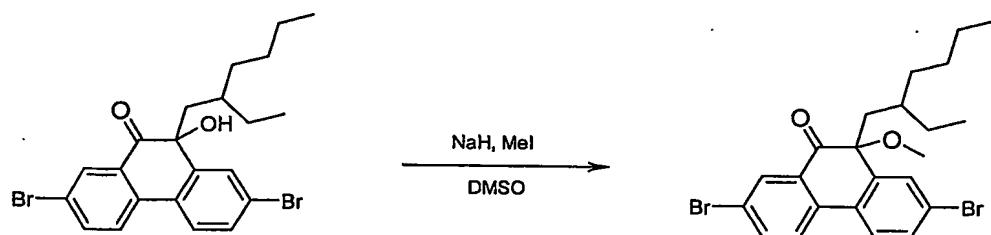
Beispiel 12: 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-methoxy-dihydrophenanthren (Monomer M9 gemäß Formel (1))

a) Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-hydroxy-dihydrophenanthren



In einem 500 mL-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, mechanischem Rührer, Innenthermometer, Argonüberlagerung und Tropftrichter wurden 4,6 g (185 mmol) Magnesium vorgelegt. Die Apparatur wurde ausgeheizt, es wurde ein Körnchen Iod zugegeben, dann wurden 37,6 mL (185 mmol) Ethylhexylbromid in 175 mL absolutem THF zugetropft. Es wurde unter Rückfluss erhitzt, bis alles Magnesium verbraucht war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Grignardlösung in einen Tropftrichter überführt. In einem 1000 mL-Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Innenthermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Argonüberlagerung wurden 45 g (123 mmol) Dibromphenanthrenchinon bei 0 °C in 300 mL THF suspendiert. Hierzu wurde die Grignardlösung so zugetropft, dass die Innentemperatur 25 °C nicht überstieg. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Ansatz wurden 200 mL ges. NH₄Cl-Lsg zugegeben. Es wurde Ethylacetat zugegeben, zweimal mit ges. NaCl extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wurde in 250 mL Hexan aufgekocht, von grünem Feststoff abfiltriert und auskristallisiert. Die Ausbeute betrug 39,3 g (67 % d. Th.). ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.03 (m, 1 H), 7.91 (m, 1 H), 7.78 (m, 2 H), 7.62 (m, 1 H), 7.52 (m, 1 H), 3.91 (s, mit D₂O austauschbar, 1 H), 1.72 (m, 2 H), 1.33 (m, 1 H), 1.10 (m, 8 H), 0.81 (m, 3 H), 0.65 (m, 3 H).

b) Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-methoxy-dihydrophenanthren

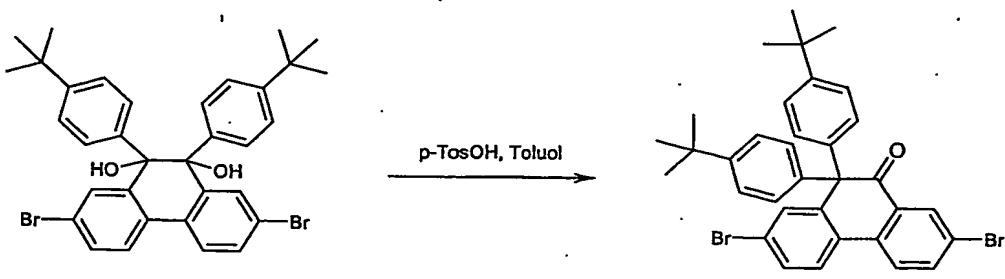


5 In einem ausgeheizten 500 mL-Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 3,3 g (81,5 mmol) NaH (60 %ige Dispersion in Mineralöl) in 30 mL DMSO vorgelegt. Hierzu wurden 21,6 g (54,3 mmol) 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-hydroxy-dihydrophenanthren in 60 mL DMSO langsam zugetropft, und es wurde 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann

10 wurden unter Eiskühlung 5,1 mL (81,5 mmol) Methyljodid über 1 h zugetropft. Es wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde auf 5 °C abgekühlt, 90 mL halbkonz. NH₄OH zugetropft, 100 mL MeOH zugetropft, 30 min im Eisbad gerührt, abgesaugt, mit MeOH gewaschen und im Vakuumtrockenschränk bei 60 °C getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol mehrfach umkristallisiert. Die

15 Ausbeute betrug 11,0 g (41 % d. Th.) bei einer Reinheit von > 99,8 %.
Ausbeute: 17,3 g (64,5%). ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.16 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1 H), 7.78 (m, 4 H), 7.56 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H), 3.17 (s, 3 H), 1.71 (m, 2 H), 1.26 (m, 1 H), 1.06 (m, 8 H), 0.77 (m, 3 H), 0.59 (m, 3 H).

20 Beispiel 13: Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10,10-bis(4-tert-butylphenyl)-dihydrophenanthren (Monomer M10 gemäß Formel (1))



634,46

616,44

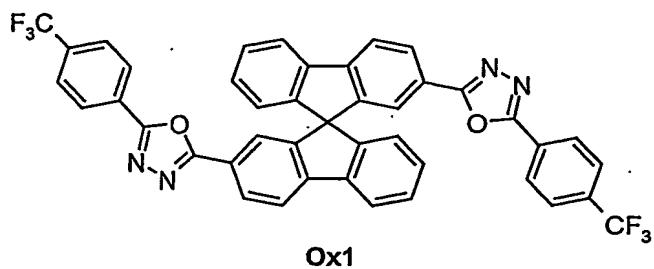
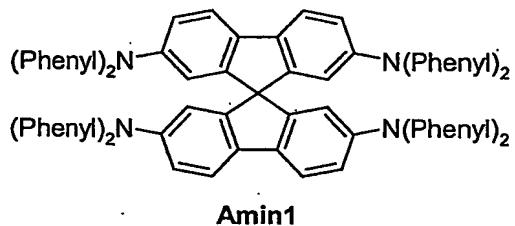
In einem 250 mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Wasserabscheider mit Kühler wurden 200 mg para-Toluolsulfonsäure und 10 g (15,8 mmol) 2,7-Dibrom-9,10-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-dihydroxy-dihydrophenanthren in 80 mL Toluol suspendiert und 3 h am Wasserabscheider gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, zweimal aus Toluol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 6,3 g (65 % d. Th.) bei einer Reinheit von > 99,9 %. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8.06 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H), 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1 H), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1 H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H), 7.26 (m, 4 H), 6.91 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H), 6.83 (m, 4 H), 1.26 (s, 18 H).

Beispiel 14: Nicht-konjugierte Polymere (POLY1) P6 und P7

Polystyrol **P6** mit dem Schmelzindex 7,5 wurde kommerziell von Aldrich bezogen. Die Synthese von Poly(vinylbenzophenon) **P7** erfolgte gemäß *Helv. Chim. Acta* 1999, 82, 338-346.

Beispiel 15: Weitere Blendbestandteile

Als weitere Blendbestandteile wurden das Spiro-Triarylaminlderivat **AMIN1** und das Spiro-Oxadiazolderivat **OX1** verwendet, deren Strukturen im Folgenden aufgezeigt sind:



Beispiel 16: Übersicht über die synthetisierten und verwendeten Polymere

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung einiger der synthetisierten und in den Devices verwendeten Polymere.

Polymer	Monomere			
P1	50% M1	30% M2	10% M5	10% M7
P2	50% M3	30% M4	10% M5	10% M6
P3	50% M1	30% M8	10% M5	10% M7
P4	50% M1	30% M2	10% M5	10% M6
P5	50% M1	50% M7		
P6	Styrol			
P7	Vinylbenzophenon			

5 Tabelle 1: Übersicht über die Zusammensetzung einiger Polymere

Beispiel 17: Device-Beispiele

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über verschiedene Blends aus Polymeren und Triplettemittern, gegebenenfalls mit weiteren Komponenten.

Blend	Polymer ^a	Triplettemitter ^b	Weitere Bestandteile ^a	Max. Eff.	U @ 100 cd/m ²	CIE x/y ^c	Lebensdauer ^d
Blend 1	P1	20% Ir2		13,55 cd/A	5,0 V	0,62 / 0,38	1000 h
Blend 2	P3	20% Ir2		10,56 cd/A	4,4 V	0,62 / 0,38	5800 h
Blend 3	30% P6	8% Ir1	30% V1 20% V2 20% AMIN1	26,78 cd/A	4,7 V	0,41 / 0,57	2800 h
Blend 4	30% P6	8% Ir1	30% V1 20% AMIN1 20% OX1	27,40	4,1 V	0,38 / 0,59	n.a.

Tabelle 2: Einige Deviceergebnisse mit erfundungsgemäßen Blends

^a Der Anteil des Polymers bzw. der weiteren Blendbestandteile bezieht sich auf die Gesamtzusammensetzung aller Bestandteile außer dem Triplettemitter.

^b Der Anteil des Triplettemitters ist bezogen auf die Matrix, d. h. das Polymer bzw. die Mischung des Polymers mit den anderen Bestandteilen.

^c CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931.

^d Die angegebene Lebensdauer bezieht sich auf den so genannten LT50-Wert, d. h. die Zeit, die verstreicht, bis die entsprechende PLED nur noch 50 % der Anfangshelligkeit aufweist; die Werte wurden bestimmt mit einer Anfangshelligkeit von 100 Cd/m².

Patentansprüche

1. Mischungen (Blends), enthaltend

(A) mindestens ein Polymer,

5 (B) mindestens eine Struktureinheit L=X, wobei für die verwendeten Symbole gilt:

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $(R^1)(R^2)C$, $(R^1)P$,
 $(R^1)As$, $(R^1)Sb$, $(R^1)Bi$, $(R^1)(R^2)(R^3)P$, $(R^1)(R^2)(R^3)As$, $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$,
 $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$, $(R^1)(R^2)S$, $(R^1)(R^2)Se$, $(R^1)(R^2)Te$, $(R^1)(R^2)S(=O)$,
10 $(R^1)(R^2)Se(=O)$ oder $(R^1)(R^2)Te(=O)$;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder N-R⁴, mit der Maßgabe, dass X nicht S oder Se ist, wenn L für S, Se oder Te steht;

15 R¹, R², R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R⁴)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R⁵ substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁶, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ oder $-CONR^6-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; dabei dürfen nicht alle Substituenten R¹ bis R³ an einer Struktureinheit H oder F sein;

20 R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R⁶ substituiert sein können, oder OH oder N(R⁵)₂;

25 R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R⁴ oder CN, B(R⁶)₂ oder Si(R⁶)₃.

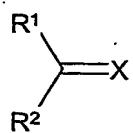
R^6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

und

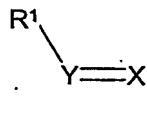
(C) mindestens einen Triplett-Emitter;

mit der Maßgabe, dass Mischungen aus zwei Polymeren ausgenommen sind, in denen das eine Polymer kovalent gebundene Triplett-Emitter enthält und das andere ein Copolymer ist aus TPD-Einheiten und Diphenylsulfonether- bzw. Diphenylketonether-Einheiten.

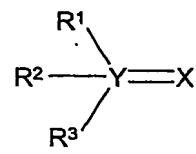
2. Mischungen (Blends) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten $L=X$ ausgewählt sind aus den Formeln (1) bis (5),



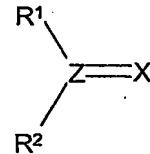
Formel (1)



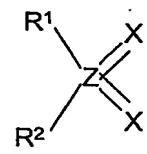
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder $N-R^4$, mit der Maßgabe, dass X für Formel (4) und (5) nicht S oder Se sein darf;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, Se oder Te;

R^1 bis R^6 haben dieselbe Bedeutung, wie unter Anspruch 1 beschrieben.

3. Mischungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 0,5 Gew.% mindestens eines Polymeren, mindestens 1 Gew.% mindestens einer Struktureinheit $L=X$, bzw. einer Struktureinheit gemäß den Formeln (1) bis (5) und mindestens 0,5 Gew.% mindestens eines Triplett-Emitters enthalten.

4. Mischungen (BLEND1) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 5 – 99,5 Gew.% mindestens eines Polymers (POLY1), das 1 – 100 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten (MONO1), enthaltend

mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5), enthält,

und

(B) 0,5 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

5

5. Mischungen (BLEND2) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0,5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers (POLY2), das 0,5 – 99,5 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden enthält,

10 und

(B) 1 – 99,5 Gew.% mindestens einer Verbindung (VERB1), die mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur 15 glasartige Schichten zu bilden.

15

6. Mischungen (BLEND3) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0,5 – 98,5 Gew.% eines beliebigen Polymers (POLY3),

20 und

(B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Verbindung (VERB1), die mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur 25 glasartige Schichten zu bilden,

25 und

(C) 0,5 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

7. Mischungen (BLEND4) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines beliebigen Polymers (POLY3); und

(B) 1,5 – 99,5 Gew.% einer Verbindung (TRIP3), die mindestens eine Struktureinheit $L=X$, bzw. mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) bis (5) kovalent an einen oder mehrere Triplett-Emitter gebunden enthält, wobei die Bindung zwischen dem Triplett-Emitter und der Struktureinheit 30 $L=X$ an beliebigen Positionen der beiden Einheiten erfolgen kann mit der 35

Einschränkung, dass in (TRIP3) mindestens eine Gruppe X frei und nicht an ein Metallatom koordiniert vorliegen muss.

8. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere (POLY1 bis POLY3) konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sind.
9. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere POLY1 bis POLY3 weitere Strukturelemente enthalten.
10. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole der Formeln (1) bis (5) Folgendes gilt:
X steht für O, S oder N-R⁴;
Y steht für P oder As;
Z steht für S oder Se;
R¹ – R⁶ sind gemäß Anspruch 1 und 2 definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens einer der Substituenten R¹ bis R³ eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen darstellt, die mit einem oder mehreren Substituenten R⁴ substituiert oder unsubstituiert sein kann.
11. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole der Formeln (1) bis (5) Folgendes gilt:
X steht für O oder N-R⁴;
Y steht für P;
Z steht für S;
R¹ – R⁶ sind gemäß Anspruch 1 und 2 definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens zwei der Substituenten R¹ bis R³ Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 1 bis 40 C-Atomen darstellen, die mit einem oder mehreren Substituenten R⁴ substituiert oder unsubstituiert sein können.
12. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholeinheiten (MONO1), die Strukturelemente L=X, bzw. Strukturelemente gemäß Formel (1) bis (5) enthalten, aus den

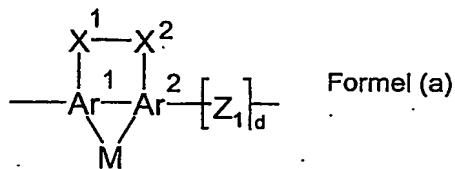
Formeln (6) bis (148) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

13. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere ausgewählt sind aus den Klassen der aromatischen Polyketone, aromatische Polyphosphinoxide oder aromatischen Polysulfone, die jeweils zur besseren Löslichkeit noch substituiert sein können, der Polycarbońsäurederivate, Hauptketten-Polyester, Seitenketten-Polyester, Poly(glycolsäuren), Poly(milchsäuren), Poly(ϵ -caprolactone), Polyarylate, Poly(hydroxybenzoësäuren), Poly(alkylenterephthalate), Polycarbonsäureanhydride, Polyamide, Poly(ϵ -caprolactame), Polypeptide, Polyaramide, Polybenzamide, Polyimide, Poly(amid-imide), Poly(esterimide), Poly(etherimide), Polycarbonate, Poly(ester-co-carbonate), Poly(isocyanurate), Polyurethane, Polyesterpolyurethane, Poly(terephthalate), Poly(acrylate), Poly(phenylacrylate), Poly(cyanoacrylate), Poly(vinylester), Poly(vinylacetate), Seitenketten-Polyphosphinoxide, Polyetherketone (PEK), Polyethersulfone, Polysulfonamide, Polysulfonimide, Poly(vinylketone), aromatische Polyvinylketone, substituierte oder unsubstituierte Poly(vinylbenzophenone), Polystyrol-analoge Ketone, Polycarbazene, Poly-Nitrile, Poly-Isonitrile, Polystyrol, PVK (Polyvinylcarbazol) oder Derivate davon.
14. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (VERB1), die Strukturelemente L=X, bzw. Strukturelemente gemäß Formeln (1) bis (5) enthält, aus den Formeln (6) bis (148) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
15. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (TRIP3) Strukturelemente enthält, die aus den Formeln (6) bis (148) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
16. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplet-Emitter Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.

17. Mischungen gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter d- oder f-Übergangsmetalle enthalten.
18. Mischungen gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter Metalle der Gruppe 8 bis 10 enthalten.
19. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass den Mischungen noch weitere Moleküle zugemischt werden, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können.
20. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung zusätzlich Verbindungen, die Struktureinheiten $L=X$, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthalten, zugemischt werden.
21. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil an Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) 10 – 50 mol% beträgt.

22. Polymere POLY4, enthaltend

- (A) 1 – 99,5 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1 mit mindestens einer Struktureinheit $L=X$, wobei für Symbole L, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 dieselbe Bedeutung besitzen, wie unter Anspruch 1 beschrieben;
- (B) 0,5 – 95 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter TRIP2; mit der Maßgabe, dass Polymere, die einerseits kovalent gebundene Triplett-Emitter und andererseits Einheiten gemäß Formel (a) enthalten, von der Erfindung ausgenommen sind:



worin Ar^1 und Ar^2 jeweils unabhängig eine tetravalente aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tetravalente heterocyclische Gruppe bedeuten;

eine der Einheiten X^1 und X^2 bedeutet $C(=O)$ oder $C(R^1)(R^2)$ und die andere bedeutet O , S , $C(=O)$, $S(=O)$, SO_2 , $Si(R^3)(R^4)$, $N(R^5)$, $B(R^6)$, $P(R^7)$ oder $P(=O)(R^8)$; wobei in der Formel (a) die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine

5 Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte 10 Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten,

M bedeutet eine Gruppe, die durch Formel (b), Formel (c) oder Formel (d) dargestellt wird.

15 $-Y^1-Y^2-$ Formel (b)
worin Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig O , S , $C(=O)$, $S(=O)$, SO_2 , $C(R^9)(R^{10})$, $Si(R^{11})(R^{12})$, $N(R^{13})$, $B(R^{14})$, $P(R^{15})$ oder $P(=O)(R^{16})$ bedeuten, wobei in der Formel (b) die Reste R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine 20 Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte 25 Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten, wobei Y^1 und Y^2 nicht identisch sind, wenn Y^1 nicht $C(R^9)(R^{10})$ oder $Si(R^{11})(R^{12})$ ist.]
- $Y^3=Y^4-$ Formel (c)
30 worin Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig N , B , P , $C(R^{17})$ oder $Si(R^{18})$ bedeuten;

in der Formel (c) die Reste R^{17} und R^{18} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten;

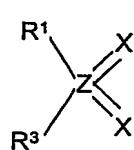
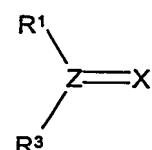
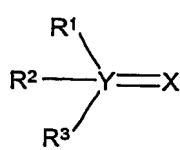
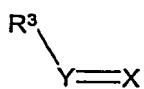
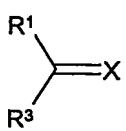
- Y^5 - Formel (d)

worin Y^5 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R^{19})(R^{20}), Si(R^{21})(R^{22}), N(R^{23}), B(R^{24}), P(R^{25}) oder P(=O)(R^{26}) bedeuten;

wobei in der Formel (d) die Reste R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} und R^{26} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten;

Z_1 bedeutet $-CR^{36}=CR^{37}-$ oder $-C\equiv C-$; R^{36} und R^{37} bedeuten jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe oder eine Cyanogruppe; d bedeutet 0 oder 1.

23. Polymere POLY4 gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten L=X ausgewählt sind aus den Formeln (1) bis (5),



Formel (1)

Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

Formel (5)

wobei die Symbole X, Y, Z und R¹ – R⁶ dieselbe Bedeutung besitzen, wie unter Anspruch 1 und 2 beschrieben.

5 24. Polymere gemäß Anspruch 22 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie außer Strukturelementen L=X und dem Triplettemitter noch weitere Strukturelemente enthalten.

10 25. Mischungen aus mindestens einem Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymer (POLY4) noch weitere Moleküle, die niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer sein können, zugemischt werden.

15 26. Verwendung einer Mischung oder eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25 in organischen Leuchtdioden (PLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder in der nicht-linearen Optik.

20 27. Elektronisches Bauteil, welches eine oder mehrere aktive Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Mischungen oder Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25 enthält.

25 28. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Leuchtdiode, eine organische Solarzelle oder eine organische Laserdiode handelt.

Zusammenfassung:

Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen und Polymere, die Struktureinheiten L=X enthalten und außerdem Struktureinheiten, die aus dem Triplet-Zustand Licht emittieren. Die erfindungsgemäßen Materialien sind besser löslich und leichter chemisch zugänglich und sind daher für den Einsatz in organischen Leuchtdioden besser geeignet als Vergleichsmaterialien gemäß Stand der Technik.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/011888

International filing date: 21 October 2004 (21.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 003 008.1

Filing date: 20 January 2004 (20.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse